Квантово-механический анализ метода МО и метода ВС.

Безверхний Владимир Дмитриевич, Безверхний Виталий Владимирович.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

Резюме: Метод МО и метод ВС анализируются с помощью принципа квантовой суперпозиции и метода описания квантовой системы состоящей из нескольких частей. Показано, что основное допущение метода молекулярных орбиталей (а именно то, что молекулярную орбиталь можно представить линейной комбинацией перекрывающихся атомных орбиталей) вступает в непреодолимое противоречие с принципом квантовой суперпозиции. Также показано, что описание квантовой системы состоящей из нескольких частей (принимаемое в квантовой механике) фактически запрещает приписывать в методе ВС членам уравнения соответствующие канонические структуры.

Ключевые слова: метод молекулярных орбиталей, линейная комбинация атомных орбиталей, метод валентных схем, принцип квантовой суперпозиции, квантовая механика, суперпозиция волновых функций.

ВВЕДЕНИЕ.

Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние квантовой системы может быть описано некоторой функцией координат ψ(q), называемой волновой функцией (квадрат модуля этой функции определяет распределение вероятностей значений координат) [1]. Метод молекулярных орбиталей как и метод валентных схем [2, 3] используют волновую функцию ψ для описания поведения электронов в атомах и молекулах. Поэтому и метод МО и метод ВС можно проанализировать с помощью принципа квантовой суперпозиции. Для этого вспомним принцип квантовой суперпозиции [4, стр. 1]:

«Например, рассмотрим два квантовых состояния (реально существующих), описываемых волновыми функциями ψ1 и ψ2. Из принципа суперпозиции [1, стр. 21] следует, что их линейная комбинация (ψ3 = C1ψ1 + C2ψ2) будет третьим квантовым состоянием (тоже реально

существующим), которое будет описываться волновой функцией $\psi3$. Что это значит? Дело в том, что измерение некоторой физической величины d в состоянии $|\psi1>$ даст d1, а измерение значения d в состоянии $|\psi2>$ даст d2. Когда реализуется третье квантовое состояние $|\psi3>$, то при измерении физической величины квантовая система будет принимать значения d1 и d2 с вероятностями соответственно $|C1|^2$ и $|C2|^2$. То есть, в квантовом состоянии $|\psi3>$, когда у нас будет много измерений, мы получим иногда значение d1, а иногда d2 (с определенной известной частотой)…».

Необходимо также отметить, что так как теория резонанса Л. Полинга есть частным случаем теории ВС, то вывод сделанный о непреодолимом конфликте теории резонанса с принципом квантовой суперпозиции [4] можно перенести и на теорию ВС. В методе валентных схем волновые уравнения также как и в теории резонанса записывают для каждой из возможных электронных структур молекулы [3] (каждую из них называют канонической структурой) и полную функцию ψ получают суммированием всех мыслимых функций с соответствующими весовыми коэффициентами:

$$\psi = C1\psi1 + C2\psi2 + C3\psi3 + \ldots$$

где $\psi1$, $\psi2$, $\psi3$ — это волновые функции канонических структур.

В расчетах по методу молекулярных орбиталей волновую функцию представляют линейной комбинацией перекрывающихся атомных орбиталей [3] (сокращенно МО ЛКАО):

$$\psi = C1\psi1 + C2\psi2$$

где $\psi1$, $\psi2$ — волновые функции атомных орбиталей, а C1, C2 — представляют их весовые коэффициенты.

Но тогда очевидно, что и метод МО и метод ВС противоречат принципу квантовой суперпозиции. Так как реальная молекула в методе ВС будет описываться дискретным набором канонических структур, что не соответствует существованию единой реальной молекулы. Аналогично в методе МО молекулярная орбиталь будет описана дискретным набором АО, что

так же не соответствует положениям теории МО. Далее проведем более подробный анализ теории ВС и теории МО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Для более подробного анализа необходимо учесть один нюанс. Для этого рассмотрим квантовую систему состоящую из двух частей. Предположим, что состояние этой системы задано так, что каждая из частей описана полным образом. Тогда можно утверждать [1, стр. 21], что вероятности координат q1 первой части независимы от вероятностей координат q2 второй части, и поэтому распределение вероятностей для системы в целом должно быть равно произведению вероятностей для ее частей. Это значит, что волновая функция $\psi12$ (q1, q2) системы может быть представлена в виде произведения волновых функций $\psi1$ (q1) и $\psi2$ (q2) ее частей:

$$\psi12\ (q1,\ q2) = \psi1\ (q1) * \psi2\ (q2)$$

Необходимо отметить, что если обе части не взаимодействуют друг с другом, то такое соотношение между волновыми функциями системы и ее частей сохранится и в будущие моменты времени:

$$\psi12\ (q1,\ q2, t) = \psi1\ (q1, t) * \psi2\ (q2, t)$$

Поэтому в квантовой химии при рассмотрении молекул в приближении независимых частиц многоэлектронная волновая функция должна иметь вид произведения одноэлектронных волновых функций [2, стр. 212]. Но сконструировать такую молекулярную волновую функцию можно двумя способами:

1. В методе МО выбирают произведение членов, которые сами являются линейными комбинациями одноэлектронных волновых функций:

$$\psi MO = \psi MO1 * \psi MO2$$

$$\psi MO1 = C1\psi AO\ A(1)\ +\ C2\psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO2 = C1\psi AO\ A(2)\ +\ C2\psi AO\ B(2)$$

2. В методе ВС выбирают линейную комбинацию членов, каждый из которых является произведением одноэлектронных волновых функций:

$$\psi BC = C1\psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2) + C2\psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

Проанализируем данные уравнения более подробно. Начнем с метода МО.

$$\psi MO = \psi MO1 * \psi MO2$$

$$\psi MO1 = C1\psi AO\ A(1) + C2\psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO2 = C1\psi AO\ A(2) + C2\psi AO\ B(2)$$

В теории МО делается одно принципиальное допущение [3], что волновая функция одноэлектронной молекулярной орбитали ψмо есть линейная комбинация одноэлектронных атомных орбиталей отдельных атомов (для двухатомной молекулы A-B, ψA(AO) и ψB(AO)):

$$\psi MO = C1\psi A(AO) + C2\psi B(AO)$$

Для примера рассмотрим первое квантовое состояние электрона которое представляет собой этот электрон находящийся на атомной орбитали атома А и которое описывается волновой функцией ψAO A(1). Второе квантовое состояние этого же электрона будет представлять собой данный электрон находящийся на атомной орбитали атома В и которое описывается волновой функцией ψAO B(1). Из принципа квантовой суперпозиции однозначно следует, что и их линейная комбинация

$$\psi 3 = C1\psi AO\ A(1) + C2\psi AO\ B(1)$$

будет третьим квантовым состоянием, которое будет описываться волновой функцией ψ3. По допущению метода МО их линейная комбинация будет представлять собой молекулярную орбиталь. Но это прямо противоречит принципу квантовой суперпозиции. Исходя из этого уравнения

$$\psi 3 = C1\psi AO\ A(1) + C2\psi AO\ B(1)$$

и согласно принципу квантовой суперпозиции, когда реализуется третье квантовое состояние |ψ3> (которое описывается волновой функцией ψ3), то при измерении физической величины, например энергии орбитали, квантовая система будет принимать значения E1 (энергия атомной

орбитали атома A) и E2 (энергия атомной орбитали атома B) с частотой соответственно |C1|^2 и |C2|^2, то есть она будет иметь дискретное описание. При измерении энергии данной орбитали, мы иногда будем регистрировать значение E1, а иногда значение E2. Но это прямо противоречит идеи метода МО, так как должна образовываться одноэлектронная МО с энергией ниже (если это связующая МО) чем энергии отдельных АО (по идеи метода МО ЛКАО из двух АО образуются две МО, причем одна МО с пониженной энергией, а другая МО с повышенной энергией). Но принцип квантовой суперпозиции это запрещает. При линейной комбинации одноэлектронных атомных орбиталей, мы не сможем получить «новое качество» то есть одноэлектронную молекулярную орбиталь, а будем иметь спектр АО.

Анализ второго уравнения

$$\psi MO2 = C1\psi AO\ A(2) + C2\psi AO\ B(2)$$

в котором рассматривается линейная комбинация одноэлектронных атомных орбиталей атомов A и B полностью аналогична вышесказанному.

Поэтому теория МО также как и теория ВС находится в непреодолимом противоречии с принципом квантовой суперпозиции.

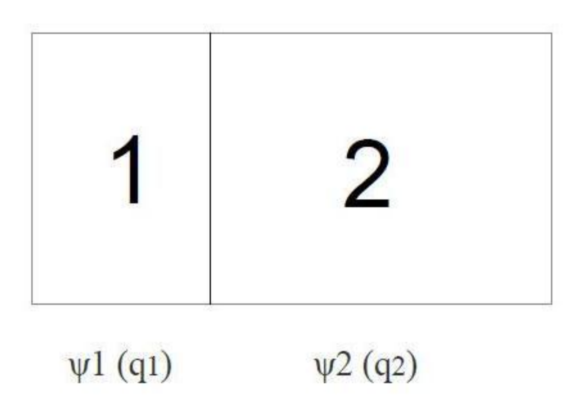
Теперь проанализируем метод ВС.

Как уже упоминалось выше, в методе ВС выбирают линейную комбинацию членов, каждый из которых является произведением одноэлектронных волновых функций. Так для двухатомной молекулы A-B (например молекулы водорода) мы получим следующее уравнение:

$$\psi BC = C1\psi AO\ A(1) * \psi AO\ B(2) + C2\psi AO\ A(2) * \psi AO\ B(1)$$

В правой части этого уравнения первый член (C1ψAO A(1) * ψAO B(2)) описывает квантовую систему которая состоит из двух частей. Первая часть этой системы представляет атом A с первым (1) электроном на атомной орбитали (атома A), вторая часть представляет атом B с вторым (2) электроном на атомной орбитали (атома B). Второй член (C2ψAO A(2) * ψAO B(1)) описывает квантовую систему, когда электроны 1 и 2 поменялись местами. И далее в квантовой химии постулируется возникновение за счет этих обменов между электронами обменного

взаимодействия, которое и приводит к образованию соответствующей молекулы (в нашем случае молекулы водорода). Более того, данным членам ставятся в соответствие канонические структуры. Для дальнейшего рассмотрения необходимо вспомнить как выражается волновая функция квантовой системы состоящей из двух частей. Рассмотрим квантовую систему изображенную на рисунку и состоящую из двух частей 1 и 2.



$\psi 1\ (q1)$ $\psi 2\ (q2)$

В квантовой механике [1, стр. 21] показано, что волновая функция $\psi 12\ (q1,\ q2)$ системы может быть представлена в виде произведения волновых функций $\psi 1\ (q1)$ и $\psi 2\ (q2)$ ее частей:

$$\psi 12\ (q1,\ q2) = \psi 1\ (q1) * \psi 2\ (q2)$$

А теперь посмотрим на члены уравнения (из метода ВС):

$$\psi ВС = C1\psi АО\ A(1) * \psi АО\ B(2) + C2\psi АО\ A(2) * \psi АО\ B(1)$$

Рассмотрим, например, первый член:

$$C1\psi АО\ A(1) * \psi АО\ B(2)$$

Мы видим произведение одной волновой функции, которая описывает одноэлектронную атомную орбиталь атома А на другую волновую функцию, которая описывает одноэлектронную атомную орбиталь атома В. То есть это произведение двух волновых функций $\psi АО\ A(1) * \psi АО\ B(2)$ описывает систему двух атомов А и В с первым (1) и вторым (2) электронами на соответствующих атомных орбиталях. Особо отметим, что именно систему двух изолированных атомов, но не молекулу.

Аналогично второй член:

$$C2\psi АО\ A(2) * \psi АО\ B(1)$$

описывает систему двух атомов А и В со вторым (2) и первым (1) электронами на соответствующих атомных орбиталях (электроны поменялись местами).

Поэтому приписывать какому-либо члену (или сумме членов) каноническую структуру не совсем корректно, так как описание двух изолированных атомов это не есть описание молекулы, которая образовалась с этих двух атомов. Перестановки электронов также ничего существенно не меняют, так как два атома остаются двумя атомами, в которых электроны поменялись местами. Два атома это всего только два изолированных атома, но не молекула. Так если мысленно «разместить рядом» два атома водорода, то расстояние между ядрами будет 1.06 Å (два боровских радиуса), а длина связи в молекуле водорода составляет 0.74 Å, что подтверждает то (что для химиков очевидно), что нельзя систему из двух изолированных атомов (количество атомов роли не играет) рассматривать как каноническую структуру.

Поэтому при описании молекулы в методе ВС с помощью соответствующих уравнений (и как следствие канонических структур) химическая связь попросту «терялась». Более того, приписывание членам соответствующего уравнения канонических структур противоречит квантовой механике, а если точнее, то описанию квантовой системы состоящей из нескольких частей.

Химическая связь также «терялась» и при описании методом МО. Это легко понять, если в соответствующие уравнения свести к единому и раскрыть скобки:

$$\psi MO = \psi MO1 * \psi MO2$$

$$\psi MO1 = C1\psi AO\ A(1) + C2\psi AO\ B(1)$$

$$\psi MO2 = C1\psi AO\ A(2) + C2\psi AO\ B(2)$$

То есть мы имеем:

$$\psi MO = \psi MO1 * \psi MO2 = (C1\psi AO\ A(1) + C2\psi AO\ B(1)) * (C1\psi AO\ A(2) + C2\psi AO\ B(2))$$

Если мы раскроем скобки, то мы получим члены аналогичные членам уравнения из метода ВС.

Поэтому чтобы «восстановить» химическую связь в соответствующих уравнениях и исключить несоответствие принципу квантовой суперпозиции необходимо МО не выражать через

линейную комбинацию АО, а пустулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое описывает конкретную химическую связь и не выводится с более простых структурных элементов. Тогда мы «возвратим» в расчетные методы химическую связь и возможно существенно упростим квантово-химические расчеты. Это связано с тем, что энергии химических связей хорошо известны, а так как МО будет описывать химическую связь (и энергия химической связи известна), то легко будет вычислить энергию МО просто отняв от энергии АО энергию химической связи.

Поскольку химическая связь это результат взаимодействия фермионов а они взаимодействуют [5] согласно правилу Хюккеля (4n + 2) (или 2n, где n - непарное) то мы сможем схематично изобразить молекулярные орбитали аналогично атомным орбиталям. Количество электронов согласно правилу Хюккеля будет: 2, 6, 10, 14, 18, …

Соответственно молекулярные орбитали химической связи обозначим так:

МО(s) - молекулярная s-орбиталь, 1 ячейка, максимально может вместить 2 электрона.

МО(p) - молекулярная p-орбиталь, 3 ячейки, максимально может вместить 6 электронов.

МО(d) - молекулярная d-орбиталь, 5 ячеек, максимально может вместить 10 электронов.

МО(f) - молекулярная f-орбиталь, 7 ячеек, максимально может вместить 14 электронов.

МО(g) - молекулярная g-орбиталь, 9 ячеек, максимально может вместить 18 электронов.

Тогда обычная одинарная связь будет описываться молекулярной s-орбиталью (МО(s)).

Для описания двойной связи нам необходимо будет принять, что она образуется из двух эквивалентных одинарных связей (как и указывал Л. Полинг [6]), и описывается тогда двумя молекулярными s-орбиталями (2 МО(s)).

Тройная связь будет описываться молекулярной p-орбиталю (МО(p)), тогда все 6 электронов тройной связи займут одну молекулярную p-орбиталь, что очень хорошо объясняет отличие ацетилена от этилена (имеется ввиду С-Н кислотность).

В бензоле 18 электронная циклическая система сможет занять одну молекулярную g-орбиталь (МО(g)).

Для описания молекул еще необходимо ввести понятие молекулярной орбитали неподеленной пары, обозначим ее так: МО (uns), на которой смогут размещаться электроны неподеленной пары атома, неспаренные электроны и т.п.

Тогда для описания молекулы необходимо будет вычислить волновую функцию которая будет равна произведению всех волновых функций химических связей и всех волновых функций неподеленных пар:

$$\psi MO = \psi MO(s1) * \psi MO(p) * \psi MO(s2) * \psi MO(uns) * \psi MO(uns2) \ldots$$

Волновые функции, которые описывают химические связи и неподеленные пары подбираются используя математическую целесообразность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

С помощью принципа квантовой суперпозиции проанализированы метод МО и метод ВС и показано, что они находятся в противоречии с квантовой механикой. Также используя квантово-механическое описание системы состоящей из нескольких частей показано, что приписывание членам уравнения из ВС канонических структур является некорректным. И поэтому и метод МО, и метод ВС описывали не молекулы с химическими связями, а фактически ансамбли (множества) независимых атомов (из которых состояли описываемые молекулы). То есть, в квантово-химических расчетах химическая связь «терялась». Поэтому, чтобы «ввести» химическую связь в расчеты и избежать конфликта с квантовой механикой предложено пустулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое описывает конкретную химическую связь и не выводится с более простых структурных элементов.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика в 10 томах. Том 3. Квантовая механика. Четвертое издание. М.: Наука, 1989, стр. 19 - 21. ISBN 5-02-014421-5 (Том 3).

2. Флари Р. Квантовая химия. Введение. Москва, Мир, 1985. Стр. 202, 212 - 217.

3. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4-х томах. Мир, Москва, 1987 год. Том 1, стр. 17 - 18 (русский перевод с Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).

4. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Quantum-mechanical aspects of the L. Pauling's resonance theory. P. 1. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065282 , http://vixra.org/pdf/1702.0333v2.pdf.

5. Bezverkhniy V. D. Review. Benzene on the basis of the three-electron bond. P. 75. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065276 , http://vixra.org/pdf/1612.0018v5.pdf

6. Pauling L. Kekule and chemical bonding. Theoretical Organic Chemistry. Translation from English edition of 1959 year, Edited by R.H. Freidlin. Moscow. Foreign Literature Publishing House, 1963, p. 8.